

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C11D 1/94, A61K 7/50	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/09102 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 28. April 1994 (28.04.94)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/02727 (22) Internationales Anmeldedatum: 6. Oktober 1993 (06.10.93) (30) Prioritätsdaten: P 42 34 487.5 14. Oktober 1992 (14.10.92) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : GIESEN, Brigitte [DE/DE]; Böcklinstrasse 2, D-40235 Düsseldorf (DE). KREIENFELD, Günter [DE/DE]; Am Nettchesfeld 8, D-40589 Düsseldorf (DE). SYLDATH, Andreas [DE/DE]; Am Nettchesfeld 25, D-40589 Düsseldorf (DE). SCHMID, Karl-Heinz [DE/DE]; Stifter Strasse 10, D-40822 Mettmann (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: BR, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: AQUEOUS DETERGENT MIXTURES (54) Bezeichnung: WÄSSRIGE DETERGENSGEMISCHE (57) Abstract <p>Aqueous detergent mixtures containing - relative to solids content - a) 5-20 % by wt. alkyl and/or alkenyl oligoglycosides, b) 25-40 % by wt. alkyl sulfates. c) 35-60 % by wt. alkyl ether sulfates and d) 5-20 % by wt. amphoteric or dual ionic surfactants have synergistic effects in their washing, rinsing, foaming and cleansing power and in the way they are tolerated by the skin. They are therefore particularly well-suited for a multitude of surface active agents, especially hand dish-washing agents.</p> (57) Zusammenfassung <p>Wässrige Detergensgemische, enthaltend - jeweils bezogen auf den Feststoffgehalt - a) 5 bis 20 Gew.-% Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside, b) 25 bis 40 Gew.-% Alkylsulfate, c) 35 bis 65 Gew.-% Alkylethersulfate und d) 5 bis 20 Gew.-% amphotere bzw. zwitterionische Tenside, weisen synergistische Effekte hinsichtlich ihres Wasch-, Spül-, Schaum- und Reinigungsvermögens sowie ihrer hautkosmetischen Verträglichkeit aus. Sie eignen sich daher zur Herstellung einer Vielzahl von oberflächenaktiven Mitteln, insbesondere Handgeschirrspülmittel.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MR	Mauritanien
AU	Australien	FR	Frankreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GA	Gabon	NE	Niger
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	HU	Ungarn	PL	Polen
BR	Brasilien	IE	Irland	PT	Portugal
BY	Belarus	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CP	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slowakische Republik
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CN	China	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LV	Lettland	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	MC	Monaco	UA	Ukraine
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	ML	Mali	UZ	Usbekistan
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Wäßrige Detergensgemische

Gebiet der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind wäßrige Detergensgemische enthaltend Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside, Alkylsulfate, Alkylethersulfate und amphotere bzw. zwitterionische Tenside, Handgeschirrspülmittel, die diese Gemische enthalten sowie die Verwendung der Gemische zur Herstellung von oberflächenaktiven Mitteln.

Stand der Technik

Alkyloligoglykoside und insbesondere Alkyloligoglucoside stellen nichtionische Tenside dar, die wegen ihrer nativen Rohstoffbasis - Fettalkohol und Zucker - zunehmend an Bedeutung gewinnen und beispielsweise in manuellen Spülmitteln oder kosmetischen Produkten eingesetzt werden [vgl. Tens. Surf.Det. 28, 413 (1991)]. Trotz guter anwendungstechnischer Ergebnisse besteht dennoch das Bedürfnis nach Detergensmischungen auf Basis von Alkylglucosiden, deren Leistungsvermögen das der Einzelstoffe in synergistischer Weise übersteigt.

- 2 -

In der Vergangenheit hat es nicht an Versuchen gemangelt, Detergensgemische auf Basis von Alkyloligoglucosiden zu entwickeln, die über vorteilhafte Eigenschaften verfügen.

Aus den Patentschriften EP-B-0 070 074, EP-B-0 070 075, EP-B-0 070 076 und EP-B-0 070 077 (Procter & Gamble) sind beispielsweise schaumstarke Kombinationen von Alkyloligoglucosiden mit anionischen Tensiden, wie Seifen, Alkylbenzolsulfonaten, Fettalkoholsulfaten, konventionellen Fettalkoholethersulfaten, alpha-Olefinsulfonaten und Alkansulfonaten sowie gegebenenfalls Betaintensiden bekannt.

In der Deutschen Offenlegungsschrift DE-A1 35 34 082 werden ferner hautfreundliche Geschirrspülmittel vorgeschlagen, die eine Kombination anionischer Sulfat- bzw. Sulfonattenside, Alkyloligoglucoside und Fettsäurealkanolamide enthalten.

Bei Einsatz dieser bekannten Detergensemischungen in oberflächenaktiven Mitteln müssen jedoch bislang in manchen Fällen Abstriche hinsichtlich des Leistungsvermögens und der ökotoxikologischen Verträglichkeit in Kauf genommen werden.

Die Aufgabe der Erfindung bestand somit darin, Detergensgemische auf der Basis von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosiden mit weiter verbesserten Eigenschaften zu entwickeln.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind wäßrige Detergensgemische enthaltend - jeweils bezogen auf den Feststoffgehalt -

- a) 5 bis 20 Gew.-% Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside,
- b) 25 bis 40 Gew.-% Alkylsulfate,
- c) 35 bis 65 Gew.-% Alkylethersulfate und
- d) 5 bis 20 Gew.-% amphotere bzw. zwitterionische Tenside.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Detergensgemische über ein Wasch-, Spül-, Schaum- und Reinigungsvermögen sowie eine hautkosmetische Verträglichkeit verfügen, die die der Einzelstoffe im Sinne einer synergistischen Verstärkung übertrifft.

- a) Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside (APG) stellen bekannte Stoffe dar, die nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf die Schriften EP-A1-0 301 298 und WO 90/3977 verwiesen.

Die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside folgen der Formel (I),



in der R^1 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, $[G]$ für

eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für eine Zahl von 1 bis 10 steht.

Die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside.

Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (I) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP-Grad), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte $p = 1$ bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt.

Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^1 kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von

Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese anfallen. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside der Kettenlänge C₈-C₁₀ (DP = 1 bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem C₈-C₁₈-Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-% C₁₂-Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglucoside auf Basis technischer C_{9/11}-Oxoalkohole (DP = 1 bis 3).

Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R¹ kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside auf Basis von gehärtetem C_{12/14}-Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3.

- b) Fettalkoholsulfate (FAS), die im Sinne der Erfindung Verwendung finden können, folgen der Formel (II),



in der R³ für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und X für ein Alkali- oder Erdalkalimetall steht.

Auch bei diesen Stoffen handelt es sich um bekannte chemische Verbindungen, die durch Sulfatierung von Fettalkoholen erhalten werden können. Typische Beispiele sind die Sulfate von Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol und Erucylalkohol sowie deren technische Gemische. Vorzugsweise werden Sulfate von technischen C_{12/18}-Kokosfettalkohol- bzw. C_{16/18}-Talgfettalkoholschnitten in Form ihrer Natriumsalze eingesetzt.

- c) **Fettalkoholethersulfate (FES)**, die im Sinne der Erfindung Verwendung finden können, folgen der Formel (III),



in der R³ für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, n für Zahlen von 1 bis 10 und X für ein Alkali- oder Erdalkalimetall steht.

Auch bei diesen Stoffen handelt es sich um bekannte chemische Verbindungen, die durch Sulfatierung von Fettalkoholpolyglycolethern erhalten werden können. Vorzugsweise werden FES mit eingengter Homologenverteilung (NRE = narrow range ethoxylates) eingesetzt, wie sie beispielsweise in der Internationalen Patentanmeldung WO 91/05 764 sowie in der Übersicht von D.L.Smith in J.Am. Oil.Chem.Soc. 68, 629 (1991) beschrieben werden.

- 7 -

Typische Beispiele sind die Sulfatierungsprodukte von Addukten von 1 bis 10 Mol Ethylenoxid (konventionelle oder eingeengte Homologenverteilung) an jeweils 1 Mol Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol und Erucylalkohol sowie deren technische Gemische. Bevorzugt sind Sulfate von Addukten von 2 bis 7 Mol Ethylenoxid an gesättigte Kokosfettalkohole mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen in Form ihrer Natrium-, Kalium- und/oder Magnesiumsalze. Vorzugsweise werden Fettalkoholethersulfate eingesetzt, die sich von entsprechenden Fettalkoholpolyglycolethern ableiten, die ihrerseits in Gegenwart von calciniertem oder insbesondere hydrophobiertem Hydrotalcit hergestellt worden sind und daher eine besonders vorteilhaft eingeengte Homologenverteilung aufweisen.

- d) Als amphotere bzw. zwitterionische Tenside kommen beispielsweise Alkylbetaine, Alkylamidobetaine, Aminopropionate, Aminoglycinate, Imidazoliniumbetaine und/oder Sulfobetaine in Betracht.

Typische Beispiele sind die Umsetzungsprodukte von primären bzw. tertiären Fettaminen, Fettsäureamiden, Fettsäureaminoaminen oder Fettalkylimidazolinen mit Natriumchloracetat, Acrylsäureester oder Chlorhydroxypropansulfonsäure. Zu Herstellung und Struktur der genannten Verbindungen sei auf Falbe (ed.), "Surfactants in consumer products", Springer-Verlag, 1986, S.114-119

- 8 -

verwiesen. Vorzugsweise werden Alkylamidobetaine eingesetzt, die durch Kondensation von technischer C_{12/14}- bzw. C_{12/18}-Kokosfettsäure mit Dimethylaminopropylamin und nachfolgende Reaktion mit Natriumchloracetat erhalten werden.

Wäßrige Detergensgemische, die sich durch besonders vorteilhafte anwendungstechnische Eigenschaften auszeichnen, enthalten - jeweils bezogen auf den Feststoffgehalt -

- a) 12 bis 15 Gew.-% Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside
- b) 20 bis 30 Gew.-% Alkylsulfate,
- c) 40 bis 60 Gew.-% Alkylethersulfate und
- d) 12 bis 15 Gew.-% amphotere bzw. zwitterionische Tenside.

Des weiteren hat es sich als besonders vorteilhaft erwiesen - innerhalb der vorgegebenen Grenzen -

- o Fettalkoholsulfate und Fettalkoholethersulfate im Gewichtsverhältnis 66 : 34,
- o die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside und die amphoteren bzw. zwitterionischen Tenside im Gewichtsverhältnis 50 : 50 und
- o die Fettalkoholsulfate/Fettalkoholethersulfate einerseits sowie die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside/amphoteren bzw. zwitterionischen Tenside andererseits im Gewichtsverhältnis 70 : 30

einzusetzen.

Bei der Bemessung des Gewichtsverhältnisses von Fettalkoholsulfat und Fettalkoholethersulfat ist dem Umstand Rechnung zu tragen, daß FES im allgemeinen noch Anteile an korrespondierenden FAS enthalten.

Die Herstellung der wäßrigen Detergensgemische kann durch einfaches mechanisches Vermischen der wäßrigen Lösungen der Komponenten, gegebenenfalls bei erhöhten Temperaturen von 30 bis 50°C erfolgen; eine chemische Reaktion findet hierbei nicht statt. Der Feststoffgehalt der wäßrigen Detergensgemische kann 15 bis 50, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-% betragen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft Handgeschirrspülmittel, enthaltend - jeweils bezogen auf den Feststoffgehalt -

- a) 5 bis 20 Gew.-% Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside,
- b) 25 bis 40 Gew.-% Alkylsulfate,
- c) 35 bis 65 Gew.-% Alkylethersulfate und
- d) 5 bis 20 Gew.-% amphotere bzw. zwitterionische Tenside.

Neben den genannten Detergensgemischen können die erfindungsgemäßen wäßrigen Handgeschirrmittel weitere übliche Bestandteile, beispielsweise weitere anionische, nichtionische oder amphotere bzw. zwitterionische Cotenside, Schaumbooster, Duftstoffe etc. aufweisen. Eine typische Rezeptur kann beispielsweise 47 Gew.-% FES, 23 Gew.-% FAS und jeweils 15 Gew.-% APG und Alkylamidobetain - jeweils bezogen auf den

- 10 -

Feststoffgehalt des Mittels - enthalten. Der Feststoffgehalt der Handgeschirrspülmittel kann 15 bis 50, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-% betragen.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Die erfindungsgemäßen Detergensgemische zeichnen sich durch ausgezeichnete Wasch-, Spül- und Reinigungsleistung sowie eine vorteilhafte hautkosmetische und ökotoxikologische Verträglichkeit aus.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher ihre Verwendung zur Herstellung von Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln, Produkten zur Haar- und Körperpflege, in denen sie in Mengen von 1 bis 50, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - enthalten sein können.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf einzuschränken.

- 11 -

Beispiele

I. Ringesetzte Tenside

APG: C_{12/14}-Kokosalkyloligoglucosid
Plantaren(R) APG 600 (30 gew.-%ige wäßrige Paste)

FAS: C_{12/14}-Kokosfettalkoholsulfat
Texapon(R) LS35 (35 gew.-%ige wäßrige Paste)

FES: C_{12/14}-Kokosfettalkohol-2EO-Addukt-Sulfat-Na-Salz
Texapon(R) NSO (28 gew.-%ige wäßrige Lösung)

AMP: Betaintensid auf Basis C_{12/14}-Kokosfettsäureamid
Dehyton(R) K

Alle eingesetzten Tenside sind Verkaufsprodukte der Henkel
KGaA, Düsseldorf/FRG.

II. Beurteilung des Tellerspülvermögens (TSV)

Die Ermittlung des Tellerspülvermögens wurde mit Hilfe des Teller-Testes [Pette, Seifen, Anstrichmitt., 74, 163 (1972)] durchgeführt. Hierzu wurden Teller mit einem Durchmesser von 14 cm mit je 2 cm³ Rindertalg (Säurezahl 9-10) angeschmutzt und 24 h bei Raumtemperatur gelagert. Anschließend wurden die Teller bei 50°C mit 5 l Leitungswasser der Härte 16°d gespült. Die Prüfmischung wurde mit einer Dosierung von 0,15 g Aktivsubstanz/l eingesetzt. Der Spülversuch wurde abgebrochen, sobald der Schaum vollständig verschwunden war. Die Ergebnisse der Spülversuche sind in Tab.1 zusammengefaßt; angegeben ist die Anzahl gespülter Teller.

Tab.1: Anwendungstechnische Untersuchungen
Prozentangaben als Gew.-%

Bsp.	<u>APG</u> %	<u>FAS</u> %	<u>FES</u> %	<u>AMP</u> %	<u>TSV</u> %
1	5	30	60	5	13,5
2	10	27	53	10	15
3	15	23	47	15	16
4	20	20	40	20	13,5
V1	0	34	66	0	10,5

Patentansprüche

1. Wäßrige Detergensgemische, enthaltend - jeweils bezogen auf den Feststoffgehalt -

- a) 5 bis 20 Gew.-% Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside
- b) 25 bis 40 Gew.-% Alkylsulfate,
- c) 35 bis 65 Gew.-% Alkylethersulfate und
- d) 5 bis 20 Gew.-% amphotere bzw. zwitterionische Tenside.

2. Wäßrige Detergensgemische nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside der Formel (I) enthalten,



in der R^1 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, $[G]$ für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für eine Zahl von 1 bis 10 steht.

3. Wäßrige Detergensgemische nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie Alkylsulfate der Formel (II) enthalten,



in der R^2 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und X für ein Alkali- oder Erdalkalimetall steht.

4. Wäßrige Detergensgemische nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie Fettalkoholethersulfate mit eingengter Homologenverteilung der Formel (III) enthalten,



in der R^3 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, n für Zahlen von 1 bis 10 und X für ein Alkali- oder Erdalkalimetall steht.

5. Wäßrige Detergensgemische nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie amphotere bzw. zwitterionische Tenside enthalten, ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird von Alkylbetainen, Alkylamidobetainen, Aminopropionaten, Aminoglycinaten, Imidazoliniumbetainen und Sulfobetainen.

6. Wäßrige Detergensgemische nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie - jeweils bezogen auf den Feststoffgehalt -

- 15 -

- a) 12 bis 15 Gew.-% Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside
- b) 20 bis 30 Gew.-% Alkylsulfate,
- c) 40 bis 60 Gew.-% Alkylethersulfate und
- d) 12 bis 15 Gew.-% amphotere bzw. zwitterionische Tenside

enthalten.

- 7. Wäßrige Detergensgemische nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Feststoffgehalt von 15 bis 50 Gew.-% aufweisen.
- 8. Handgeschirrspülmittel, enthaltend - jeweils bezogen auf den Feststoffgehalt -
 - a) 5 bis 20 Gew.-% Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside
 - b) 25 bis 40 Gew.-% Alkylsulfate,
 - c) 35 bis 65 Gew.-% Alkylethersulfate und
 - d) 5 bis 20 Gew.-% amphotere bzw. zwitterionische Tenside.
- 9. Verwendung von Detergensgemischen nach Anspruch 1 zur Herstellung von Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln sowie Produkten zur Haar- und Körperpflege.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No
PCT/EP 93/02727

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 5 C11D1/94 A61K7/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 5 C11D A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO,A,91 11506 (HENKEL) 8 August 1991 see page 1; examples ---	1-5,7-9
A	EP,A,0 232 153 (UNILEVER) 12 August 1987 see page 15; claim 6; table 6 ---	1,7,9
A	US,A,4 668 422 (A. MALIK) 26 May 1987 see column 5; table A ---	1,9
A	EP,A,0 341 071 (UNILEVER) 8 November 1989 see claims 1-6 -----	1,9

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 March 1994

Date of mailing of the international search report

08.04.94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Pfannenstein, H

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int

Application No

PCT/EP 93/02727

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO-A-9111506	08-08-91	DE-A- EP-A-	4003098 0513138	08-08-91 19-11-92

EP-A-0232153	12-08-87	AU-B- AU-A- CA-A- JP-A-	588967 6819987 1311661 62215699	28-09-89 06-08-87 22-12-92 22-09-87

US-A-4668422	26-05-87	NONE		

EP-A-0341071	08-11-89	AU-B- AU-A- JP-A-	615740 3398989 1318089	10-10-91 09-11-89 22-12-89

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intz Aktenzeichen
PCT/EP 93/02727

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 5 C11D1/94 A61K7/50

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)
IPK 5 C11D A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO,A,91 11506 (HENKEL) 8. August 1991 siehe Seite 1; Beispiele	1-5,7-9
A	EP,A,0 232 153 (UNILEVER) 12. August 1987 siehe Seite 15; Anspruch 6; Tabelle 6	1,7,9
A	US,A,4 668 422 (A. MALIK) 26. Mai 1987 siehe Spalte 5; Tabelle A	1,9
A	EP,A,0 341 071 (UNILEVER) 8. November 1989 siehe Ansprüche 1-6	1,9

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. März 1994

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

08.04.94

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Pfannenstein, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int. Aktenzeichen

PCT/EP 93/02727

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A-9111506	08-08-91	DE-A- 4003098	08-08-91
		EP-A- 0513138	19-11-92
EP-A-0232153	12-08-87	AU-B- 588967	28-09-89
		AU-A- 6819987	06-08-87
		CA-A- 1311661	22-12-92
		JP-A- 62215699	22-09-87
US-A-4668422	26-05-87	KEINE	
EP-A-0341071	08-11-89	AU-B- 615740	10-10-91
		AU-A- 3398989	09-11-89
		JP-A- 1318089	22-12-89